(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 25 242 T2** 2004.05.06

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 822 201 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 25 242.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 112 991.1**
(96) Europäischer Anmeldetag: **29.07.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.02.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **01.10.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.05.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08B 3/16**

(30) Unionspriorität:
21667196 30.07.1996 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Daicel Chemical Industries, Ltd., Sakai, Osaka, JP

(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert, 80539 München

(72) Erfinder:
Shuto, Yuichiro, Himeji-shi, Hyogo, JP; Taniguchi, Hiroki, Himeji-shi, Hyogo, JP

(54) Bezeichnung: **Celluloseacetatpropionat und Lösung davon**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Celluloseacetatpropionat und eine Lösung von Celluloseacetatpropionat in einem organischen Lösungsmittel.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Ein Celluloseacetat, insbesondere Cellulosetriacetat, wurde zur Herstellung verschiedener Kunststoffprodukte, wie Filmen oder Fasern, verwendet, da das Celluloseacetat ausgezeichnet ist hinsichtlich der Dimensionsstabilität und der Wärmebeständigkeit. Ein Celluloseacetatfilm ist ein repräsentativer photographischer Träger. Der Celluloseacetatfilm besitzt optische Isotropie. Dementsprechend wurde der Film ebenfalls in einer Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung verwendet, deren Markt kürzlich ausgedehnt wurde. Der Celluloseacetatfilm wird als Schutzfilm von Polarisationsplatten oder eines Farbfilters bei der Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung verwendet.

[0003] Das Celluloseacetatprodukt wird unter Verwendung einer Lösung (die als "Dope" bezeichnet wird) oder Schmelze von Celluloseacetat hergestellt. Beispielsweise wird ein Celluloseacetatfilm gemäß einem Lösungsmittelgießverfahren oder einem Schmelzgießverfahren hergestellt. Das Lösungsmittelgießverfahren umfasst die Stufen Gießen einer Lösung von Celluloseacetat in einem Lösungsmittel auf einen Träger und Verdampfen des Lösungsmittels unter Bildung eines Films. Das Schmelzgießverfahren umfasst die Stufen Gießen des geschmolzenen Celluloseacetats auf einen Träger unter Erhitzen und Abkühlen unter Bildung des Films. Das Lösungsmittelgießverfahren ermöglicht die Bildung eines sehr flachen Films, verglichen mit dem Scyunelzgießverfahren. Daher wird das Lösungsmittelgießverfahren im Allgemeinen zur Herstellung eines Celluloseacetatfilms verwendet.

[0004] Das Lösungsmittel, das bei dem Lösungsmittelgießverfahren verwendet wird, muss die Funktionen besitzen, dass es nicht nur das Celluloseacetat löst, sondern ebenfalls einen ausgezeichneten Film bildet. In mehr Einzelheiten sollten die Viskosität und die Polymerkonzentration der Lösung (Dope) auf geeignete weise eingestellt werden um einen flachen, ebenen Film mit einheitlicher Dicke zu bilden. Das Dope sollte ebenfalls ausreichend Stabilität besitzen. Das Dope sollte leicht zu einem Gel abgebunden werden können. Der gebildete Film sollte leicht von dem Träger abgeschält werden können. Das geeignetste Lösungsmittel muss so ausgewählt werden, dass diese Forderungen erfüllt werden. Weiterhin sollte das Lösungsmittel schnell verdampfen, so dass kaum Lösungsmittel in dem Film verbleibt.

[0005] Es wurden verschiedene organische Lösungsmittel als Lösungsmittel für Celluloseacetat vorgeschlagen. Jedoch erfüllt nur Methylenchlorid alle oben erwähnten Forderungen. Dementsprechend wurden andere Lösungsmittel als Methylenchlorid nicht praktisch verwendet.

[0006] Die Verwendung von Kohlenwasserstoffhalogeniden, wie Methylenchlorid, wurde kürzlich zum Schutz der Umwelt stark beschränkt. Methylenchlorid kann während des Verfahrens zur Herstellung des Films verdampfen, da es einen niedrigen Siedepunkt (41°C) besitzt. Dementsprechend kann Methylenchlorid in der Arbeitsumgebung Schwierigkeiten verursachen. Daher wird das Verfahren unter geschlossenen Bedingungen durchgeführt. Es gibt jedoch eine technische Begrenzung für die Abdichtung von Methylenchlorid in einem geschlossenen System.

[0007] Nebenbei bemerkt, werden Aceton und Methylacetat häufig als organische Lösungsmittel verwendet. Aceton und Methylacetat besitzen geeignete Siedepunkte (56°C bzw. 57°C). Das Verfahren zur Verdampfung von Aceton oder Methylacetat erfordert keine große thermische Energie. Aceton und Methylacetat besitzen für den menschlichen Körper und die Umwelt geringere Probleme, verglichen mit den organischen Chlorid-Lösungsmitteln.

[0008] Jedoch besitzt Celluloseacetat in Aceton oder Methylacetat eine schlechte Löslichkeit. Cellulosetriacetat mit einem Substitutionsgrad von nicht mehr als 2,80 (Essigsäuregehalt: 60,1%) ist in Aceton oder Methylacetat gering löslich und quillt nur.

[0009] C. J. Malm et al. berichten in Ind. Enig. Chem., 43/1951) 688, das Lösungsmittel für Celluloseacetat in ihrer Zahl, verglichen mit Cellulosepropionat oder Cellulosebutyrat, beschränkt sind. Cellulosepropionat oder Cellulosebutyrat sind in einem Keton oder einem Ester löslich, in dem Celluloseacetat unlöslich ist. Jedoch sind Cellulosepropionat- oder Cellulosebutyratfilme schlechter gegenüber einem Celluloseacetatfilm hinsichtlich der mechanischen Festigkeit und der Dauerhaftigkeit.

[0010] Celluloseacetatpropionat und Celluloseacetatbutyrat sind im Handel erhältlich. Beispielsweise werden in dem Katalog von Eastman (Juni 1994) verschiedene Celluloseacetatpropionate und Celluloseacetatbutyrate aufgeführt, von denen die meisten in üblicherweise verwendeten organischen Lösungsmitteln, wie Aceton und Methylacetat, löslich sind. Jedoch sind Celluloseacetatpropionat- und Celluloseacetatbutyratfilme immer noch gegenüber dem Celluloseacetatfilm hinsichtlich der mechanischen Festigkeit und der Dauerhaftigkeit schlech-

ter. Das Celluloseacetatpropionat, das in dem Katalog aufgeführt wird, wird nicht als Schutzfilm oder photographischer Träger (für den eine hohe mechanische Festigkeit erforderlich ist) verwendet, sondern es wird in Druckfarben verwendet.

[0011] In der vorläufigen japanischen Patentveröffentlichung Nr. 6(1994)-501040 wird ein Schmelzgießverfahren anstelle des Lösungsmittelgießverfahrens vorgeschlagen, das aber die oben erwähnten Probleme besitzt. Das Schmelzgießverfahren besitzt jedoch ein anderes Problem, dass der Schmelzpunkt von Cellulosetriacetat höher ist als der Zersetzungspunkt. wenn Cellulosetriacetat, das einen hohen Grad an Acetyl-Substitution besitzt, erhitzt wird, zersetzt es sich, bevor es schmilzt. Bei der Erfindung in der Publikation wird der Acetyl-Substitutionsgrad auf den Bereich von 1,9 bis 2,6 eingestellt um das Problem der Zersetzung zu lösen. In der Publikation wird weiter Celluloseacetatpropionat mit einem Substitutionsgrad im Bereich von 0 bis 0,9 beschrieben. Gemäß Beispiel 8 der Publikation besitzt Celluloseacetatpropionat einen Acetyl-Substitutionsgrad von 1,90 und einen Propionyl-Substitutionsgrad von 0,71. In dem Beispiel C der Publikation besitzt Celluloseacetatpropionat einen Acetyl-Substitutionsgrad von 2,10 und einen Propionyl-Substitutionsgrad von 0,50.

[0012] In der GB 528375 wird eine Celluloseesterzusammensetzung beschrieben, die eine klare Flüssigkeit nicht nur bei erhöhter Temperatur über 50°C bildet, sondern ebenfalls ein nicht-fließfähiges, selbst-tragendes, kontinuierliches, klares Gel bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 50°C bildet, und aus Celluloseacetatpropionat oder Celluloseacetatbutyrat mit einem Gesamt-Acylgehalt von mindestens 40% und einem Propionylgehalt von mindestens 18% oder einen Butyrylgehalt von mindestens 13%, Toluol und einem aliphatischen Alkohol mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen in seinem Molekül, besteht.

[0013] In der DE 738546 wird ein Verfahren zur Herstellung von Filmen beschrieben aus Lösungen von Celluloseacetatpropionaten mit einem Propionylgehalt von mindestens 18% oder Celluloseacetatbutyraten mit einem Butyrylgehalt von mindestens 13% und einem Gesamt-Acylgehalt von mindestens 40% in Gemischen mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff, bevorzugt Toluol, und einem aliphatischen Alkohol mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen in seinem Molekül, die die Celluloseester nur bei erhöhten Temperaturen über 50°C lösen, was dadurch gekennzeichnet ist, dass die warmen Lösungen auf eine filmbildende Oberfläche aufgebracht werden, deren Temperatur beachtlich niedriger ist als die Temperatur der Celluloseesterlösungen, und dass die gebildeten Filme vor der Verdampfung des überwiegenden Teils des Lösungsmittels entfernt werden, und wobei sie schließlich in warmer Luft getrocknet werden.

[0014] Schließlich wird in der US-Patentschrift 2 208 569 ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetatpropionat oder Celluloseacetatbutyrat mit einem Veresterungsbad vorgeschlagen. Celluloseacetatpropionate und Celluloseacetatbutyrate, die gemäß dem vorgeschlagenen Verfahren erhalten werden, besitzen Viskositäten von 200 mPa·s bis 4000 mPa·s in einer 10%igen Acetonlösung bei 25°C. Folien können aus diesen Estern durch Auflösung in Acetonethylenchlorid oder Propylenchlorid oder ihren Gemischen mit einer geringen Menge an Alkohol, wenn sie darin löslich sind, und Auftragen dieser auf eine filmbildende Oberfläche hergestellt werden.

[0015] Die genannten Erfinder untersuchten Celluloseacetatpropionat. Celluloseacetat (insbesondere Cellulosetriacetat) besitzt das Problem, dass Lösungsmittel für Celluloseacetat in ihrer Zahl beschränkt sind. Dieses Problem kann gelöst werden, indem Cellulosepropionat oder Celluloseacetatpropionat anstelle von Celluloseacetat verwendet wird, wie es in dem Report von C. J. Malm et al. oder dem Katalog von Eastman beschrieben wird. Cellulosepropionat oder Celluloseacetatpropionat ist hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften schlechter als Cellulosetriacetat. Celluloseacetatpropionat, das in der japanischen Patent Provisional Publikation Nr. 6(1994)-501040 beschrieben wird, besitzt ebenfalls das Problem der physikalischen Eigenschaften.

[0016] Die genannten Erfinder haben weiter Celluloseacetatpropionat untersucht und gefunden, dass das bekannte Celluloseacetatpropionat einen niedrigen Kristallinitätsgrad besitzt. Daher ist ein Film, hergestellt aus dem bekannten Celluloseacetatpropionat, weich und besitzt eine niedrige mechanische Festigkeit.

[0017] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Celluloseacetatpropionat zur Verfügung zu stellen, das in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich ist und physikalische Eigenschaften besitzt, die gleich oder besser sind als die von Cellulosetriacetat.

[0018] Erfindungsgemäß soll eine Celluloseacetatpropionatlösung zur Verfügung gestellt werden, aus der ein Produkt mit hoher mechanischer Festigkeit, insbesondere ein Celluloseacetatpropionatfilm mit hoher mechanischer Festigkeit, gebildet werden kann.

[0019] Die vorliegende Erfindung betrifft Celluloseacetatpropionat mit einem Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) und einem Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr), die die folgenden Formeln (I) bis (IV) erfüllen.

(I) $2,0 < DSac \leq 2,95$

(II) $0,05 < DSpr \leq 0,8$

(III) $2,6 < DSac + DSpr \leq 3,0$

(IV) 1,9 < DSac – DSpr

[0020] Die Erfindung betrifft weiterhin eine Lösung von Celluloseacetatpropionat in einem organischen Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ketonen, Nitroverbindungen, Estern, Amiden, cyclischen Eshern, Cellosolv-Lösungsmitteln, Nitrilen und Sulfoxiden, wobei das organische Lösungsmittel im wesentlichen kein Kohlenwasserstoffhalogenid enthält, und wobei die Menge an Kohlenwasserstoffhalogenid nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das organische Lösungsmittel, beträgt, und wobei das Celluloseacetatpropionat einen amorphen Index (Am) von nicht mehr als 0,4 besitzt, definiert durch die folgende Formel:

$$Am = \frac{0,5 \times \{I(2\theta = 5°) + I(2\theta = 14,5°)\}}{\sum_{i=1}^{n} Pi}$$

worin I(2θ = 5°) und I(2θ = 14,5°) Röntgenbeugungsintensitäten bedeuten, die Bragg-Winkel (2θ) 5° bzw. 14,5° sind, die erhalten werden, indem ein Film, 100 um dick, aus einer Celluloseacetatpropionatlösung gebildet wird, der Film bei 200°C während 60 Minuten behandelt wird und das Röntgenbeugungsspektrum des Films gemessen wird, wobei n die Zahl der Peaks, die in der Röntgenstreu-Intensitätskurve innerhalb eines Bereiches von 5° bis 14,5° der Bragg-Winkel (2θ) in der Messung des Films erhalten werden, und Pi die Röntgenstreuintensität bei der Peakzahl i bei der Messung des Films bedeutet, und wobei das Celluloseacetatpropionat einen Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) und einen Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr) besitzt, die die folgenden Formeln (I) bis (III) erfüllen.

(I) 2,0 < DSac ≤ 2,95

(II) 0,05 < DSpr ≤ 0,8

(

III) 2,6 < DSac + DSpr ≤ 3,0

[0021] Ein Celluloseacetatpropionatfilm kann gemäß einem Lösungsmittelgießverfahren erhalten werden, wobei die Lösung von Celluloseacetatpropionat in einem organischen Lösungsmittel verwendet wird, das Celluloseacetatpropionat einen amorphen Index (Am) von nicht mehr als 0,4 besitzt und wie oben definiert ist.
[0022] Das erfindungsgemäße Celluloseacetatpropionat ist in den häufig verwendeten organischen Lösungsmitteln, außer den Kohlenwasserstoffhalogeniden, löslich. Das erfindungsgemäße Celluloseacetatpropionat besitzt einen hohen Kristallinitätsgrad. Daher kann ein Produkt mit ausgezeichneten physikalischen und optischen Eigenschaften aus dem Celluloseacetatpropionat ohne die Verwendung organischer Halogen-Kohlenwasserstofflösungsmittel gebildet werden. Bevorzugt enthält das organische Lösungsmittel keine Halogen-Kohlenwasserstoffe.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0023] **Fig.** 1 ist eine graphische Darstellung, die das Röntgendiffraktionsspektrum des Films, hergestellt gemäß Beispiel 1, zeigt, wobei auf der Koordinate die Röntgenstreuintensität (Kcps) und auf der Abszisse der Bragg-Winkel (2θ) aufgetragen sind.
[0024] **Fig.** 2 ist eine graphische Darstellung, die das Röntgendiffraktionsspektrum des Films, hergestellt gemäß Vergleichsbeispiel 1, zeigt, wobei auf der Ordinate die Röntgenstreuintensität (Kcps) und auf der Abszisse der Braggwinkel (2θ) aufgetragen sind.
[0025] **Fig.** 3 ist eine graphische Darstellung, wobei auf der Ordinate der Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr) und auf der Abszisse der Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) dargestellt sind.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[Definition des amorphen Index]

[0026] Das erfindungsgemäße Celluloseacetatpropionat ist dadurch gekennzeichnet, dass der amorphe Index (Am) nicht mehr als 0,4 ist, und bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 0,3 liegt. Der amorphe Index (Am) wird durch die folgende Formel definiert.

$$Am = \frac{0,5 \times \{I(2\theta = 5°) + I(2\theta = 14,5°)\}}{\sum_{i=1}^{n} Pi}$$

[0027] In der Formel bedeuten I (2θ = 5°) und I (2θ = 14,5°) die Röntgenstreuintensitäten bei Bragg-Winkeln (2θ) von 5° bzw. 14,5°. Die Röntgenstreuintensitäten werden erhalten, indem ein 100 um dicker Film aus einer Celluloseacetatpropionatlösung gebildet wird, der Film bei 200°C während 60 Minuten behandelt wird und das Röntgenbeugungsspektrum des Films gemessen wird. In der Formel bedeutet n die Zahl der Peaks, die in der Röntgenstreu-Intensitätskurve innerhalb eines Bereiches von 5° bis 14,5° der Bragg-Winkel (2θ) in der Messung des Films erhalten werden, Pi bedeutet die Röntgenstreuintensität bei der Peakzahl i bei der Messung des Films.
[0028] Die Messung des Films wird näher erläutert.
[0029] Zuerst wird Celluloseacetatpropionat in einem Lösungsmittel unter Bildung einer Lösung gelöst. Ein 100 um dicker Film wird gemäß dem Lösungsmittelgießverfahren unter Verwendung der erhaltenen Celluloseacetatpropionatlösung hergestellt. Der Film wird dann bei 200°C 60 Minuten zur Kristallisation des Celluloseacetatpropionats behandelt. Der thermisch behandelte Film wird auf einen Aluminium-Proben-Aktendeckel geklebt. Die Röntgendiffraktions-Intensitätskurve des Films wird gemäß dem symmetrischen Reflexionsverfahren erhalten. Der Röntgenstrahlgenerator gehört dem rotierenden Anodentyp an, und die Röntgenstrahlquelle ist der Kα-Strahl von Cu. Der Röntgenstrahl wird durch einen Monochromator geleitet um monochromatische Röntgenstrahlen zu verwenden. Der Betrieb wird bei einer Röhrenspannung von 40 kV und einem Röhrenstrom von 30 mA durchgeführt. Der Bragg-Winkel (2θ) der Messung liegt im Bereich von 5° bis 14,5°. Die Rotationsgeschwindigkeit des Goniometers beträgt 2° (2θ) pro Minute. Die erhaltene Röntgendiffraktionskurve wird keinen Korrekturen hinsichtlich der Luftstreuung oder einem Lorentz-Polarisationsfaktor unterworfen. Die Fluktuationen in der Intensitätskurve werden geglättet, wobei die Streuintensität erhalten wird.
[0030] Die Analyse der Röntgendiffraktions-Intensitätskurve wird in Einzelheiten in Beispiel 1 und in Vergleichsbeispiel 1 unter Bezugnahme auf die **Fig.** 1 bzw. 2 erläutert.

[Substitutionsgrad]

[0031] Das Celluloseacetatpropionat besitzt einen Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) und einen Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr), die den Formeln (I) bis (III) genügen.

(I) $2,0 < DSac \leq 2,95$

(II) $0,05 < DSpr \leq 0,8$

(III) $2,6 < DSac + DSpr \leq 3,0$

[0032] Das Celluloseacetatpropionat erfüllt zusätzlich und seine Lösung erfüllt bevorzugt die Formel (IV), wie auch die Formeln (I) bis (III).

(IV) $1,9 < DSac - DSpr$

[0033] Celluloseacetatpropionat ist ein Celluloseester, wobei einige der drei Hydroxylgruppen der Cellulose-Einheit (Glucose kombiniert mit einer β1-4-Glykosidbindung) mit Acetyl und Propionyl substituiert sind. Der Grad der Substitution bedeutet das Verhältnis der substituierten Gruppen zu den drei Hydroxylgruppen der Cellulose-Einheit. Der Substitutionsgrad wird aus den kombinierten Fettsäuregehalten (bezogen auf eine Cellulose-Einheit) gemäß ASTM, D-817-91 (Testverfahren für Celluloseacetat) berechnet.
[0034] Der Substitutionsgrad wird im Folgenden unter Bezugnahme auf **Fig.** 3 erläutert.
[0035] **Fig.** 3 ist eine graphische Darstellung, wobei auf der Ordinate der Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr) und auf der Abszisse der Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) aufgetragen sind.
[0036] Die Fläche, gestrichelt mit vertikalen Linien, bedeutet den Bereich der Werte, die die Formeln (I) bis (III) erfüllen. Die Fläche, gestrichelt mit horizontalen Linien, bedeutet den Bereich der werte, die die Formeln (I) bis (IV) erfüllen. Die Zahlen 1 bis 4, die in **Fig.** 3 dargestellt sind, bedeuten die Celluloseacetatpropionate, die in den Beispielen 1 bis 4 verwendet wurden.
[0037] Wenn der Acetyl-Substitutionsgrad niedriger ist, oder der Propionyl-Substitutionsgrad höher ist, als es dem erfindungsgemäßen Bereich entspricht (wenn ein dargestellter Punkt links oder auf der oberen Seite der gestrichelten Fläche in **Fig.** 3 angeordnet ist), ist die Wechselwirkung des Celluloseestermoleküls so schwach,

dass die mechanische Festigkeit des gebildeten Films (Elastizitätsmodul bzw. Falzbeständigkeit) verschlechtert wird. Wenn der Acetyl-Substitutionsgrad höher ist oder wenn der Propionyl-Substitutionsgrad niedriger ist als es dem Bereich der vorliegenden Erfindung entspricht (wenn ein aufgetragener Punkt rechts oder an der unteren Seite der in **Fig.** 3 schraffierten Fläche angeordnet ist), nehmen die Löslichkeiten des Celluloseesters in verschiedenen organischen Lösungsmitteln ab.

[0038] Eine andere Acylgruppe oder eine Estergruppe aus einer anorganischen Säure kann weiter an dem Celluloseacetatpropionat gebunden sein, solange die Acetyl- und Propionyl-Substitutionsgrade innerhalb des oben angegebenen Bereichs liegen. Ein Beispiel für eine andere Acylgruppe ist Butyryl. Beispiele von anorganischen Säuren umfassen Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

[0039] Das Celluloseacetatpropionat besitzt einen gewichtsdurchschnittlichen Polymerisationsgrad bevorzugt im Bereich von 350 bis 800, und bevorzugter im Bereich von 370 bis 600.

[0040] Das Celluloseacetatpropionat besitzt ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht bevorzugt im Bereich von 70.000 bis 230.000, bevorzuger im Bereich von 75.000 bis 230.000, und am meisten bevorzugt im Bereich von 78.000 bis 120.000.

[Synthese des Celluloseacetatpropionats]

[0041] Das Celluloseacetatpropionat kann unter Verwendung eines Säureanhydrids oder eines Säurechlorids als Acylierungsmittel synthetisiert werden. Wenn ein Säureanhydrid als Acylierungsmittel verwendet wird, wird eine organische Säure (beispielsweise Essigsäure) oder Methylenchlorid als Reaktionslösungsmittel verwendet, und ein saurer Katalysator, wie Schwefelsäure, wird verwendet. Wenn ein Säurechlorid als Acylierungsmittel verwendet wird, wird eine basische Verbindung als Katalysator verwendet. Gemäß dem geeignetsten industriellen Syntheseverfahren wird Cellulose mit organischen Säuren (Essigsäure, Propionsäure) oder deren Anhydriden (Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid) entsprechend den Acetyl- und Propionylgruppen zur Synthese des Celluloseacetatpropionats verestert.

[0042] Die Mengen an Acetylierungs- und Propionylierungsmitteln werden so eingestellt, dass die Substitionsgrade innerhalb des oben angegebenen Bereichs liegen. Die Menge an Reaktionslösungsmittel liegt bevorzugt im Bereich von 100 bis 1.000 Gew.-Teilen, bevorzugter im Bereich von 200 bis 600 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Cellulose. Die Menge an saurem Katalysator liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-Teilen, und bevorzugter im Bereich von 0,4 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Cellulose.

[0043] Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 120°C, und bevorzugter im Bereich von 20 bis 80°C. Anderes Acylierungsmittel (beispielsweise ein Butyrylierungsmittel) oder ein veresterungsmittel (beispielsweise ein Schwefelsäureveresterungsmittel) kann in Kombination mit den oben erwähnten Mitteln verwendet werden. Sofern erforderlich kann das Celluloseacetatpropionat hydrolysiert (verseift) werden um den Substitutionsgrad nach Beendigung der Acylierungsreaktion einzustellen.

[0044] Nach Beendigung der Reaktionen wird das Reaktionsgemisch (Celluloseester-Dope) gemäß bekannten Verfahren, wie durch Sedimentation, abgetrennt. Das abgetrennte Material wird gewaschen und getrocknet, wobei Celluloseacetatpropionat erhalten wird.

[Celluloseacetatpropionatlösung]

[0045] Das Celluloseacetatpropionat wird in einem Lösungsmittel unter Herstellung einer Lösung gelöst.

[0046] Ein organisches Lösungsmittel ist gegenüber einem anorganischen Lösungsmittel bevorzugt. Das erfindungsgemäße Celluloseacetatpropionat ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Löslichkeit wird bei der vorliegenden Erfindung verbessert, da der Löslichkeitsparameter durch den Einfluss der Randompolymerisation geändert wird.

[0047] Eine Lösung des erfindungsgemäßen Celluloseacetatpropionats kann ohne Verwendung von Halogen-Kohlenwasserstoffen, wie Methylenchlorid, Dichlorethan und Chloroform, hergestellt werden. Die Menge an Halogen-Kohlenwasserstoffen beträgt bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-%, und bevorzugter nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das organische Lösungsmittel. Das organische Lösungsmittel enthält bevorzugt im Wesentlichen keinen Halogen-Kohlenwasserstoff, und bevorzugter enthält es überhaupt keinen Halogen-Kohlenwasserstoff.

[0048] Beispiele organischer Lösungsmittel umfassen Ketone (beispielsweise Aceton, Methylethylketon), Nitroverbindungen (beispielsweise Nitromethan, Nitroethan), Ester (beispielsweise Methylformiat, Ethylformiat, Methylacetat, Ethylacetat), Amide (beispielsweise N,N-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon), cyclische Ether (beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Dioxan, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan), Cellosolve (beispielsweise Methylcellosolve, Ethylcellosolve, Methylcellosolveacetat, Ethylcellosolveacetat), Nitrile (beispielsweise Acetonitril) und Sulfoxide (beispielsweise Dimethylsulfoxid). Das erfindungsgemäße Celluloseacetatpropionat besitzt eine hohe Löslichkeit, insbesondere in Ketonen, wie Aceton, und Estern, wie Methylacetat, verglichen mit Cellulosetriacetat. Zwei oder mehrere organische Lösungsmittel können in Kombination verwendet werden. Ein

niedriger Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (beispielsweise Methanol, n-Butanol) oder Cyclohexanon kann in Kombination mit dem oben erwähnten organischen Lösungsmittel verwendet werden.

[0049] Eine Celluloseesterlösung kann auf gleiche weise wie bei dem bekannten Lösungsmittelgießverfahren hergestellt werden. Das verfahren und die Vorrichtung für das Lösungsmittelgießverfahren können zur Herstellung der Celluloseacetatpropionatlösung verwendet werden.

[0050] Eine Lösung mit relativ niedriger Konzentration kann hergestellt werden, indem ein Celluloseester in einem Lösungsmittel bei Raumtemperatur gerührt wird. Eine Lösung mit relativ hoher Konzentration wird bevorzugt hergestellt, indem der Ester in einem Lösungsmittel unter Druck erhitzt wird. Genauer werden Celluloseacetatpropionat und ein Lösungsmittel in einen Druck-resistenten Reaktor gegeben und dicht verschlossen. Das Gemisch wird dann bei einer Temperatur, die höher ist als der Siedepunkt (bei Atmosphärendruck) des Lösungsmittels, gerührt. Der Druck wird so eingestellt, dass das Lösungsmittel in dem Reaktor nicht siedet. Die Erwärmungstemperatur ist üblicherweise nicht unter 60°C, und sie liegt bevorzugt im Bereich von 80 bis 110°C. Nach dem groben Vermischen der Komponenten der Lösung kann das Gemisch in den Reaktor gegeben werden. Alternativ kann jede der Komponenten stufenweise in den Reaktor in Reihenfolge gegeben werden. Eine Rührvorrichtung ist bevorzugt in dem Reaktor angebracht. Der Druck in dem Reaktor kann erhöht werden, indem ein inaktives Gas, wie Stickstoffgas, in den Reaktor injiziert wird. Der Druck kann ebenfalls erhöht werden, indem erhitztes Lösungsmittel verdampft wird. Die Komponenten können in den Reaktor unter Druck nach verschließen des Reaktors eingefüllt werden.

[0051] Eine Heizvorrichtung ist bevorzugt außerhalb des Reaktors angeordnet. Beispielsweise kann der Reaktor mit einem Mantel mit einer Heizeinrichtung versehen sein. Weiterhin kann eine Heizplatte außerhalb des Reaktors angebracht sein. Eine erhitzte Flüssigkeit zirkuliert in einem Rohr, das in der Heizplatte enthalten ist, um den Reaktor zu erhitzen.

[0052] Ein Rührflügel ist bevorzugt in dem Reaktor angeordnet um das Gemisch aus Celluloseacetatpropionat in einem Lösungsmittel zu rühren. Die Länge des Flügels wird bevorzugt so eingestellt, dass er fast die Innenwand des Reaktors erreicht. Ein Abkratzflügel ist bevorzugt am Ende des Rührflügels angebracht um eine flüssige Membran, die sich längs der Innenwand bildet, abzukratzen.

[0053] Messeinrichtungen, wie ein Thermometer und ein Manometer, können an dem Reaktor angebracht sein. Die Komponenten werden in dem Reaktor in einem Lösungsmittel gelöst. Nach dem Abkühlen der hergestellten Lösung (Dope) wird die Lösung aus dem Reaktor entnommen. Alternativ kann die Lösung, nachdem die Lösung aus dem Reaktor entnommen wurde, abgekühlt werden.

[0054] Die Konzentration der Lösung wird gemäß der Verwendung der Lösung bestimmt. Die Lösung enthält Celluloseacetatpropionat üblicherweise im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, und bevorzugt im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%.

[0055] Wenn die Lösung zur Herstellung eines Celluloseacetatpropionatfilms verwendet wird, besitzt die Lösung bevorzugt eine Viskosität im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 mPa·s.

[0056] Andere Additive (beispielsweise ein Weichmacher), ein anorganisches Pulver, Stabilisator, ein Farbstoff, ein Antioxidationsmittel, ein antistatisches Mittel, ein Ultraviolettabsorptionsmittel, ein Flammenverzögerungsmittel) können zu der Lösung gemäß der Verwendung der Lösung zugegeben werden.

[0057] Ein Celluloseesterprodukt enthält üblicherweise einen Weichmacher zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften oder zur Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit. Als Weichmacher wird üblicherweise ein Phosphorsäureester oder ein Carbonsäureester verwendet. Beispiele von Phosphorsäureestern umfassen Triphenylphosphat und Tricresylphosphat. Repräsentative Beispiele von Carbonsäureester-Weichmachern sind Phthalsäureester und Zitronensäureester. Beispiele von Phthalsäureester umfassen Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Dioctylphthalat und Diethylhexylphthalat. Beispiele von Zitronensäureester umfassen Acetyltriethylcitrat und Acetyltriethylcitrat. Beispiele anderer Carbonsäureester umfassen Butyloleat, Methylacetylricinoleat, Dibutylsebacat, Triacetin, Triethylenglykoldiacetat, Triethylenglykoldipropionat und verschiedene Trimellitsäureester. Zwei oder mehrere Weichmacher können zusammen verwendet werden.

[0058] Die Menge an Weichmacher liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Celluloseacetatpropionat.

[0059] Beispiele anorganischer Pulver umfassen Kaolin, Talk, Diatomit, Quarz, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Titandioxid und Aluminiumoxid.

[0060] Beispiele von Stabilisatoren umfassen Salze der Erdalkalimetalle (beispielsweise Calcium, Magnesium) und Triphenylphosphat.

[Celluloseacetatpropionatfilm]

[0061] Ein Celluloseacetatpropionatfilm kann gemäß dem Lösungsmittelgießverfahren unter Verwendung einer Celluloseacetatpropionatlösung hergestellt werden. Das Lösungsmittelgießverfahren wird beschrieben in U. S.-Patent Nr. 2 336 310, 2 367 603, 2 492 077, 2 492 078, 2 607 704, 2 739 069, 2 739 070, in den britischen Patenten Nr. 640 731, 736 892, den japanischen Patentpublikationen Nr. 45(1970)-4554, 49(1974)-5614, den

vorläufigen japanischen Patentpublikationen Nr. 60(1985)-176834, 60(1985)-203430 und 62(1987)-115035.
[0062] Gemäß dem bekannten Lösungsmittelgießverfahren wird eine hergestellte Celluloseesterlösung (Dope) auf einen Träger (beispielsweise eine Trommel, ein Band) gegossen und getrocknet. Der gebildete Film wird von dem Träger abgeschält. Die Oberfläche des Trägers wird bevorzugt poliert, so dass eine Spiegelebene erhalten wird.
[0063] Der Film wird üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 250°C (bevorzugt 30 bis 200°C) bei Atmosphärendruck oder bei verringertem Druck getrocknet.
[0064] Die Dicke des Films wird abhängig von der Verwendung des Films bestimmt. Die Dicke liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 250 um. Ein optischer dünner Film für den Schutz der IC-Maske besitzt üblicherweise eine Dicke von 0,1 bis 3 um. Ein Läpp-Film besitzt üblicherweise eine Dicke im Bereich von 10 bis 50 um. Ein photographischer oder optischer Film besitzt üblicherweise eine Dicke im Bereich von 50 bis 250 um.

[Andere Celluloseacetatpropionat-Produkte]

[0065] Celluloseesterfasern können aus dem erfindungsgemäßen Celluloseacetatpropionat hergestellt werden. Die Celluloseesterfasern können nach einem bekannten verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Spinnen von Fasern aus der Lösung (Dope) und Entfernung des Lösungsmittels von den Fasern. Das Verfahren zum Trocknen der Fasern kann auf gleiche weise wie bei dem oben erwähnten verfahren zum Trocknen des Films durchgeführt werden. Die Celluloseesterfasern besitzen eine Dicke bevorzugt im Bereich von 1 bis 16 Deniers, bevorzugter im Bereich von 1 bis 10 Deniers, und am meisten bevorzugt im Bereich von 2 bis 8 Deniers. Es gibt keine spezifische Beschränkung hinsichtlich der Querschnittsform der Fasern. Beispiele von Querschnittsformen umfassen eine runde Form, eine ovale Form, eine unregelmäßige Form (beispielsweise die Form der Buchstaben Y, X, I oder R) und eine Hohlform.
[0066] Verschiedene andere Celluloseester-Produkte können unter Verwendung des erfindungsgemäßen Celluloseacetatpropionat hergestellt werden. Die Produkte können hergestellt werden, wobei nicht nur eine Lösung (Dope) oder eine Schmelze des Celluloseacetatpropionat verwendet wird, sondern wobei ebenfalls Celluloseacetatpropionat-Teilchen verwendet werden können. Gemäß dem Extrudier- oder Injektionsverformungsverfahren kann ein Produkt aus den Celluloseacetatpropionat-Teilchen hergestellt werden.
[0067] Bei der Herstellung des Produkts können andere Celluloseester zusammen mit dem erfindungsgemäßen Celluloseacetatpropionat verwendet werden. Beispiele anderer Celluloseester umfassen organische Säureester (beispielsweise Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat) und anorganische Säureester (beispielsweise Cellulosenitrat, Cellulosesulfat, Cellulosephosphat).
[0068] Produkte, die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Celluloseacetatpropionat hergestellt wurden, besitzen ausgezeichnete mechanische Festigkeit und ausgezeichnete optische Eigenschaften. Die Produkte sind besonders ausgezeichnet in ihrer kinematischen Viskoelastizität. Beispielsweise besitzt der erfindungsgemäße Film einen Komplexmodul oder ein Lagerungsmodul üblicherweise im Bereich von $2{,}8 \times 10^9$ bis 8×10^9 (bevorzugt im Bereich von 3×10^9 bis 5×10^9). Der Tangens des Fehlwinkels ($\tan \delta$) beträgt üblicherweise nicht mehr als 0,034 (bevorzugt liegt er im Bereich von 0,02 bis 0,034).
[0069] Wegen der oben erwähnten ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften kann das erfindungsgemäße Celluloseacetatpropionat vorteilhafterweise zur Herstellung eines photographischen Films oder eines optischen Films (beispielsweise eines Polarisationsfilms) verwendet werden, bei dem sehr stark ausgezeichnete physikalische Eigenschaften erforderlich sind.

BEZUGSBEISPIEL 1

[0070] Zu 300 g Cellulose werden 896 g Essigsäure und 203 g Propionsäure gegeben. Das Gemisch wird bei 54°C 30 Minuten gerührt. Nach dem Abkühlen des Gemisches werden 419 g Essigsäureanhydrid, 622 g Propionsäureanhydrid, 10,6 g Schwefelsäure und 6,3 g Propionsäure (jeweils vorgekühlt auf etwa –20°C) zu dem Gemisch gegeben um eine Veresterungsreaktion zu initiieren. Die Reaktion wird so kontrolliert, dass die Reaktionstemperatur nicht über 40°C liegt. Nachdem die Veresterungsreaktion während 155 Minuten durchgeführt wurde, wird ein Gemisch (Reaktionsbeendigungsmittel) von 295 g Essigsäure und 98,5 g Wasser zu dem Reaktionsgemisch während 20 Minuten zur Hydrolyse der Extraanhydride gegeben. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 886 g Essigsäure und 295 g Wasser gegeben, während die Temperatur des Gemisches bei 60°C gehalten wurde. Nach einer Stunde wurde eine wässrige Lösung von 17,0 g Magnesiumacetat zu dem Gemisch zur Neutralisation der Schwefelsäure in dem Gemisch gegeben.
[0071] Das erhaltene Celluloseacetatpropionat besitzt einen Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) von 2,31 und einen Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr) von 0,61. Der gewichtsdurchschnittliche Polymerisationsgrad beträgt 560 und das zahlendurchschnittliche Molekulargewicht beträgt 88.900.
[0072] Das Celluloseacetatpropionat wurde mit Aceton, Methylacetat oder Chloroform bei Raumtemperatur vermischt. Das Celluloseacetatpropionat löste sich in jedem der organischen Lösungsmittel, wobei eine Lö-

sung mit 10 Gew.-% oder mehr erhalten werden konnte.

[0073] Eine 10 gew.-%ige Lösung des Celluloseacetatpropionat in Chloroform wurde auf eine Glasplatte gegossen und an der Luft 1 Tag getrocknet. Der gebildete Film (Dicke: 100 um) wurde im Vakuum bei 80°C 4 Stunden getrocknet. Der Film wurde bei 200°C 60 Minuten erhitzt und der Röntgenstrahldiffraktion unterworfen. Die erhaltene Röntgenstrahldiffraktion ist in **Fig.** 1 dargestellt. In **Fig.** 1 bedeutet die Ordinate die Röntgenstrahlstreuintensität (Kcps), und die Abszisse bedeutet den Bragg-Winkel (2θ).

[0074] Wie aus **Fig.** 1 folgt, wurden drei Peaks (P1, P2, P3) innerhalb des Bragg-Winkel(2θ)-Bereichs von 5 bis 14,5° beobachtet. Der amorphe Index (Am) wurde gemäß der Formel:

$$Am = 0,5 \times \{I(2\theta = 5°) + I(2\theta = 14,5°)\} + (P1 + P2 + P3) = 0,08$$

berechnet.

[0075] Der Probenfilm (Dicke: 100 um) wurde in Stücke, 2 mm breit und 35 mm lang, geschnitten. Beide Enden der Stücke wurden fixiert, und Vibration wurde auf das Stück angewendet, um die Verzerrung zu messen. Der Komplexmodul, der Lagerungsmodul und der Verlusttrangens (tan δ) wurden aus der Beziehung zwischen der Spannung und der Verzerrung erhalten. Die Messung erfolgte unter Verwendung eines automatischen Viskoelastizitätsmeter für den Festzustand (RSA-II, Reometrix). Bei der Messung betrug die Frequenz 10 Hz bei 26°C.

[0076] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

[0077] Ein im Handel erhältliches Celluloseacetatpropionat (Cellidore, Bayer, DSac: 0,32, DSpr: 2,32) wurde in Chloroform unter Herstellung einer 10 gew.-%igen Lösung gelöst. Die Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und an der Luft 1 Tag getrocknet. Der gebildete Film (Dicke: 100 um) wurde im Vakuum bei 80°C für 4 Stunden getrocknet. Der Film wurde bei 200°C 60 Minuten erhitzt und der Röntgenstrahldiffraktion unterworfen. Die erhaltene Röntgenstrahldiffraktion ist in **Fig.** 2 dargestellt. In **Fig.** 2 ist auf der Ordinate die Röntgenstrahlstreuintensität (Kcps) dargestellt, und auf der Abszisse ist der Bragg-Winkel (2θ) dargestellt.

[0078] Wie aus **Fig.** 2 folgt, wurde ein Peak (P1) innerhalb des Bragg-Winkel(2θ)-Bereichs von 5 bis 14,5° beobachtet. Der amorphe Index wurde gemäß der Gleichung:

$$Am = 0, 5 \times \{I(2\theta = 5°) + I(2\theta = 14,5°)\} + (P1) = 0,50$$

berechnet.

[0079] Der Komplexmodul, der Lagerungsmodul und der Tangens des Fehlwinkels (bzw. Verlusttangens = loss tangent) (tan δ) wurden auf gleiche weise wie in Beispiel 1 erhalten.

[0080] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

BEISPIEL 2

[0081] Zu 303 g Cellulose wurden 908 g Essigsäure und 200 g Propionsäure zugegeben. Das Gemisch wurde bei 54°C 30 Minuten gerührt. Nach Abkühlen des Gemisches wurden 701 g Essigsäureanhydrid, 276 g Propionsäureanhydrid, 10,6 g Schwefelsäure und 10,6 g Propionsäure (jeweils vorgekühlt auf etwa –20°C) zu dem Gemisch zur Initiierung einer Veresterungsreaktion gegeben. Die Reaktion wurde so kontrolliert, dass die Reaktionstemperatur nicht höher als 40°C war. Nachdem die Veresterungsreaktion während 150 Minuten weitergeführt wurde, wurde ein (Gemisch Reaktionsbeendigungsmittel) von 295 g Essigsäure und 98,5 g Wasser zu dem Reaktionsgemisch während 20 Minuten zur Hydrolyse der Extraanhydride gegeben. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 886 g Essigsäure und 295 g Wasser gegeben, während die Temperatur des Gemisches bei 60°C gehalten wurde. Nach 1 Stunde wurde eine wässrige Lösung von 17,0 g Magnesiumacetat zur Neutralisation der Schwefelsäure in dem Gemisch zugegeben.

[0082] Das erhaltene Celluloseacetatpropionat hatte einen Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) von 2,60 und einen Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr) von 0,30. Der gewichtsdurchschnittliche Polymerisationsgrad beträgt 520 und das zahlendurchschnittliche Molekulargewicht beträgt 75.800.

[0083] Das Celluloseacetatpropionat wurde mit Aceton, Methylacetat oder Chloroform bei Raumtemperatur vermischt. Das Celluloseacetatpropionat löste sich in jedem der organischen Lösungsmittel, wobei eine Lösung mit 10 Gew.-% oder mehr erhalten werden konnte.

[0084] Der Komplexmodul, der Lagerungsmodul und der Tangens des Fehlwinkels(tan δ) wurden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten.

[0085] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

BEISPIEL 3

[0086] Zu 303 g Cellulose wurden 881 g Essigsäure und 203 g Propionsäure gegeben. Das Gemisch wurde bei 54°C 30 Minuten gerührt. Nach dem Abkühlen des Gemisches wurden 605 g Essigsäureanhydrid, 400 g Propionsäureanhydrid, 10,6 g Schwefelsäure und 6,3 g Propionsäure (jeweils vorgekühlt auf etwa –20°C) wurden zu dem Gemisch zur Initiierung einer Veresterungsreaktion gegeben. Die Reaktion wurde so kontrolliert, dass die Reaktionstemperatur nicht höher als 40°C war. Nachdem die Veresterungsreaktion während 140 Minuten weitergeführt wurde, wurde ein (Gemisch Reaktionsbeendigungsmittel) von 295 g Essigsäure und 98,5 g Wasser zu dem Reaktionsgemisch während 20 Minuten zur Hydrolyse der Extraanhydride gegeben. zu dem Reaktionsgemisch wurden 886 g Essigsäure und 295 g Wasser zugegeben, während die Temperatur des Gemisches bei 80°C gehalten wurde. Nach 40 Minuten wurde eine wässrige Lösung von 17,0 g Magnesiumacetat zur Neutralisation der Schwefelsäure in dem Gemisch gegeben.
[0087] Das erhaltene Celluloseacetatpropionat hatte einen Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) von 2,38 und einen Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr) von 0,39. Der gewichtsdurchschnittliche Polymerisationsgrad beträgt 541, und das zahlendurchschnittliche Molekulargewicht beträgt 83.800.
[0088] Das Celluloseacetatpropionat wurde mit Aceton, Methylacetat oder Chloroform bei Raumtemperatur vermischt. Das Celluloseacetatpropionat löste sich in jedem der organischen Lösungsmittel, wobei eine Lösung mit 10 Gew.-% oder mehr erhalten werden konnte.
[0089] Der Komplexmodul, der Lagerungsmodul und der Tangens des Fehlwinkels (tan δ) wurden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten.
[0090] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

BEISPIEL 4

[0091] Zu 301 g Cellulose wurden 753 g Essigsäure und 331 g Propionsäure gegeben. Das Gemisch wurde bei 54°C 30 Minuten gerührt. Nach dem Abkühlen des Gemisches wurden 919 g Essigsäureanhydrid, 10,6 g Schwefelsäure und 6,3 g Propionsäure (jeweils vorgekühlt auf etwa –20°C) zu dem Gemisch zur Initiierung einer Veresterungsreaktion gegeben. Die Reaktion wurde so kontrolliert, dass die Reaktionstemperatur nicht höher als 40°C war. Nachdem die Veresterungsreaktion während 140 Minuten weitergeführt wurde, wurde ein (Gemisch Reaktionsbeendigungsmittel) von 295 g Essigsäure und 98,5 g Wasser zu dem Reaktionsgemisch während 20 Minuten zur Hydrolyse der Extraanhydride gegeben. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 886 g Essigsäure und 295 g Wasser zugegeben, während die Temperatur des Gemisches bei 80°C gehalten wurde. Nach 1 Stunde wurde eine wässrige Lösung aus 17,0 g Magnesiumacetat zur Neutralisation der Schwefelsäure in dem Gemisch zugegeben.
[0092] Das erhaltene Celluloseacetatpropionat hatte einen Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) von 2,71 und einen Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr) von 0,17. Der gewichtsdurchschnittliche Polymerisationsgrad beträgt 602, und das zahlendurchschnittliche Molekulargewicht beträgt 83.400.
[0093] Das Celluloseacetatpropionat wurde mit Aceton, Methylacetat oder Chloroform bei Raumtemperatur vermischt. Das Celluloseacetatpropionat löste sich in jedem der organischen Lösungsmittel, wobei eine Lösung mit 10 Gew.-% oder mehr erhalten werden konnte.
[0094] Der Komplexmodul, der Lagerungsmodul und der Tangens des Fehlwinkels (tan δ) wurden auf gleiche Weise wie in Referenzbeispiel 1 erhalten.
[0095] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

TABELLE 1

Probe Nr.	Substitutionsgrad		Amorpher Index	Elastizitätsmodul ($x10^{-9}$ Pa)		Tangens des Fehlwinkels (tan δ)
	DSac	DSpr		komplexe	Lagerung	
Ref.-Bsp. 1	2,31	0,61	0,08	3,23	3,23	0,031
Vgl.-Bsp. 1	0,32	2,32	0,50	2,56	2,56	0,036
Bsp. 2	2,60	0,30	0,07	3,26	3,26	0,029
Bsp. 3	2,38	0,39	0,10	3,24	3,24	0,031
Bsp. 4	2,71	0,17	0,08	3,94	3,94	0,030

[0096] Aus den Ergebnissen der Tabelle 1 ist erkennbar, dass die Filme, die erfindungsgemäß hergestellt wurden, eine hohe Elastizität und einen niedrigen Tangens des Fehlwinkels (tan δ), verglichen mit dem Film des

Vergleichsbeispiels, zeigten. Die Ergebnisse bedeuten, dass die erfindungsgemäß hergestellten Filme hart sind und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften besitzen.

Patentansprüche

1. Celluloseacetatpropionat mit einem Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) und einem Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr), die die Formeln (I) bis (IV) erfüllen.

(I) $2,0 < DSac \leq 2,95$

(II) $0,05 < DSpr \leq 0,8$

(III) $2,6 < DSac + DSpr \leq 3,0$

(IV) $1,9 < DSac - DSpr$

2. Celluloseacetatpropionat nach Anspruch 1, wobei das Celluloseacetatpropionat einen gewichtsdurchschnittlichen Polymerisationsgrad im Bereich von 350 bis 800 besitzt.

3. Celluloseacetatpropionat nach Anspruch 1, wobei das Celluloseacetatpropionat ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 70.000 bis 230.000 besitzt.

4. Lösung von Celluloseacetatpropionat in einem organischen Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ketonen, Nitroverbindungen, Estern, Amiden, cyclischen Ettern, Cellosolven, Nitrilen und Sulfoxiden, wobei das organische Lösungsmittel im Wesentlichen keinen Halogenkohlenwasserstoff enthält, die Menge an Halogenkohlenwasserstoff nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das organische Lösungsmittel, beträgt und das Celluloseacetatpropionat einen amorphen Index (Am) von nicht mehr als 0,4, definiert gemäß der folgenden Formel:

$$Am = \frac{0,5 \times \{I(2\theta = 5°) + I(2\theta = 14,5°)\}}{\sum_{i=1}^{n} Pi}$$

besitzt, worin $I(2\theta = 5°)$ und $I(2\theta = 14,5°)$, die Röntgenstrahl-Streuintensitäten bezeichnen, wenn die Bragg-Winkel (2θ) 5° bzw. 14,5° sind, erhalten durch Bildung eines Films mit einer Dicke von 100 um aus einer Celluloseacetatpropionatlösung, Behandeln des Films bei 200°C während 60 Minuten und Messung der Röntgenstrahldiffraktion des Films, n die Zahl der Peaks, erhalten in einer Röntgenstrahl-Streuintensitätskurve innerhalb des Bereiches von 5° bis 14,5° der Bragg-Winkel (2θ) bei der Messung des Films bedeutet und Pi die Röntgenstrahl-Streuintensität bei der Peakzahl i bei der Messung des Films bedeutet und das Celluloseacetatpropionat einen Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) und einen Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr) besitzt, die die Formeln (I) bis (III) erfüllen:

(I) $2,0 < DSac \leq 2,95$

(II) $0,05 < DSpr \leq 0,8$

(III) $2,6 < DSac + DSpr \leq 3,0$.

5. Lösung nach Anspruch 4, wobei die Menge an Halogenkohlenwasserstoff nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf das organische Lösungsmittel, beträgt.

6. Lösung nach Anspruch 4, wobei das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ketonen und Estern.

7. Lösung nach Anspruch 4, wobei die Lösung Celluloseacetatpropionat im Bereich von 5 bis 50 Gew.-% enthält.

8. Lösung nach Anspruch 4, wobei das Celluloseacetatpropionat einen gewichtsdurchschnittlichen Polymerisationsgrad im Bereich von 350 bis 800 besitzt.

9. Lösung nach Anspruch 4, wobei das Celluloseacetatpropionat ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 70.000 bis 230.000 besitzt.

10. Lösung nach Anspruch 4, wobei der Acetyl-Substitutionsgrad (DSac) und der Propionyl-Substitutionsgrad (DSpr) weiter die Formel (IV) erfüllen:

(IV) $1{,}9 < DSac - DSpr$.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

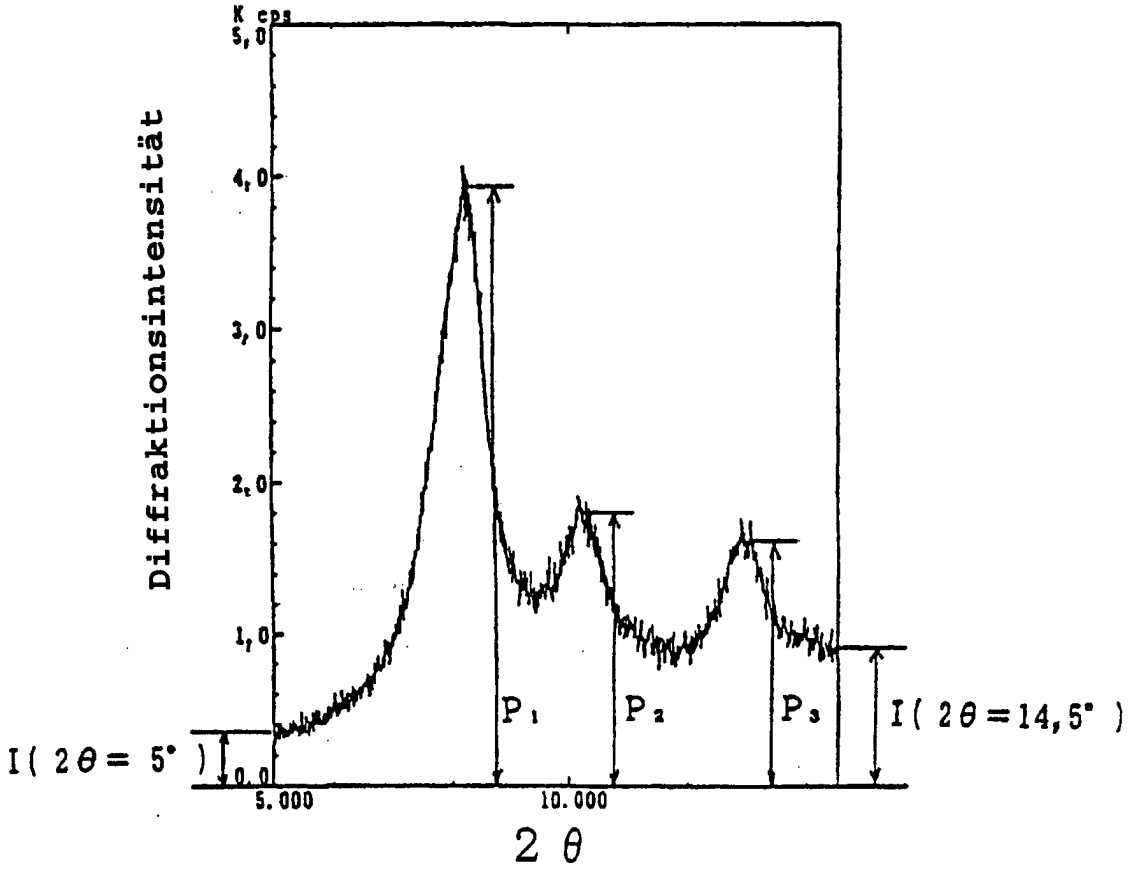


Fig. 2

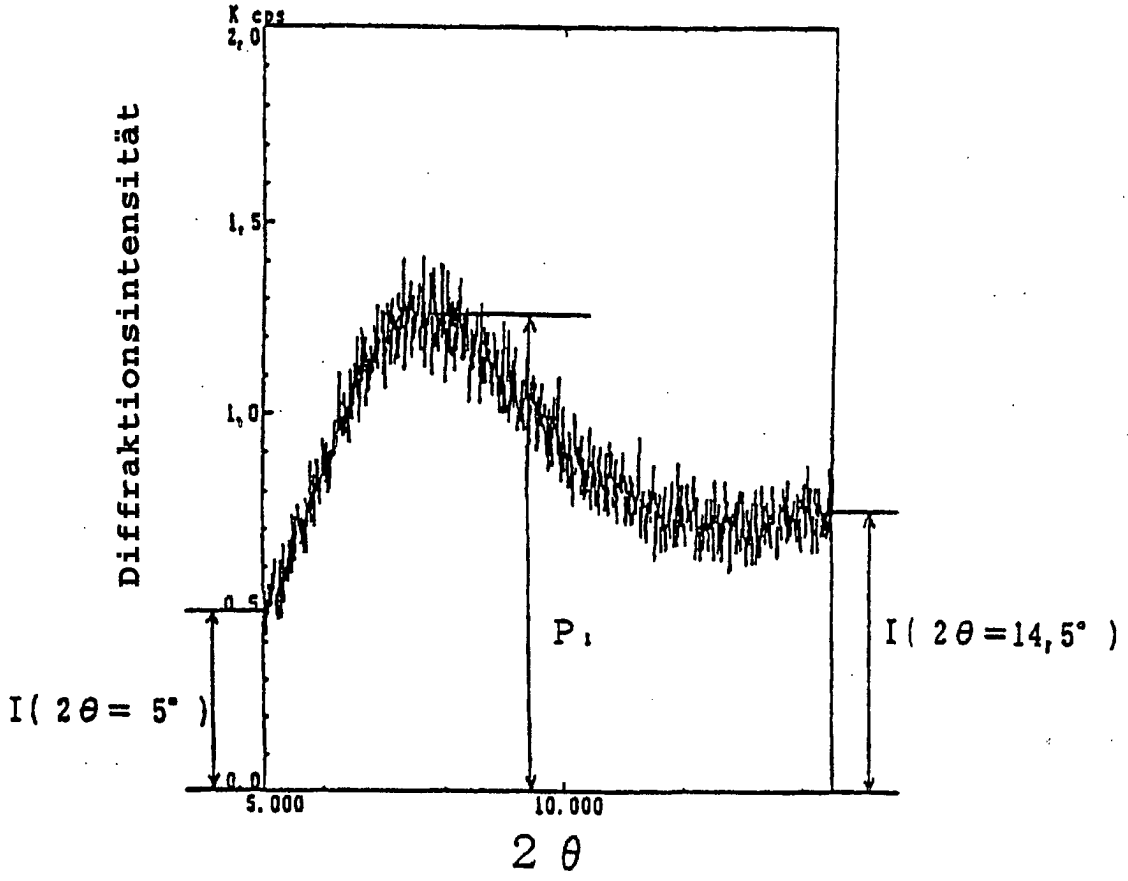
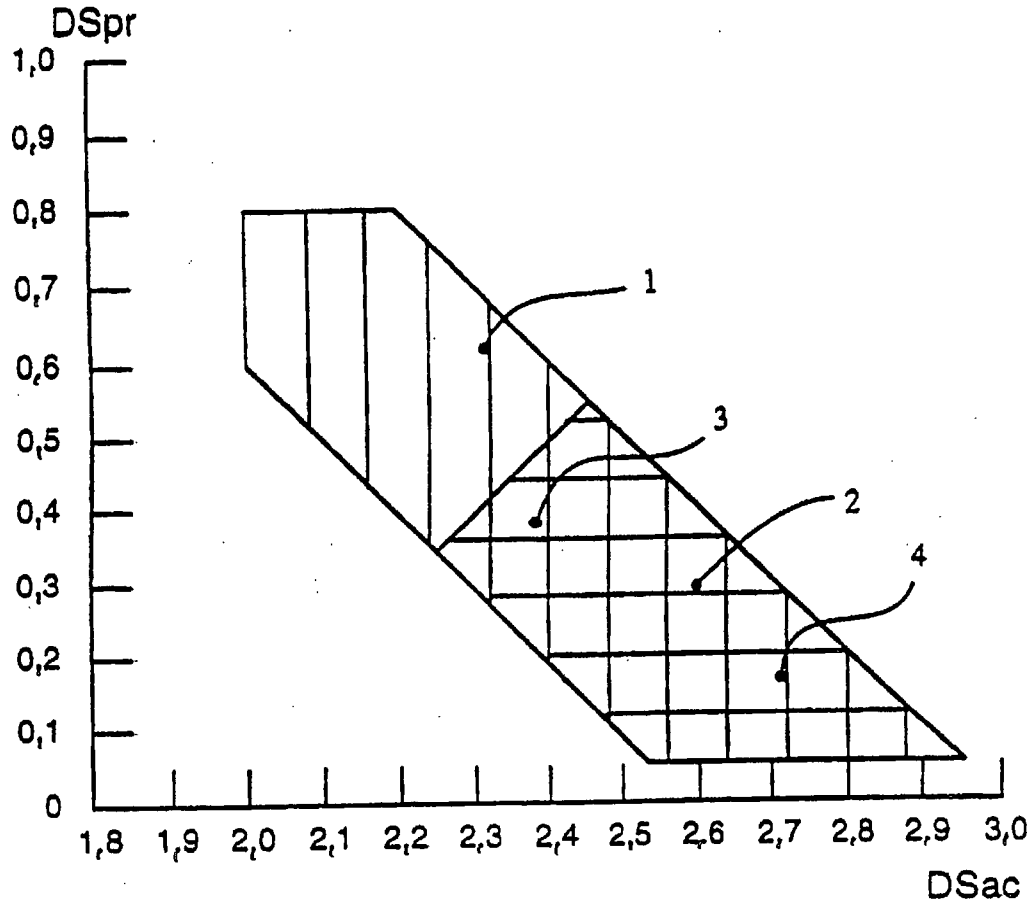

K cps
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
Diffraktionsintensität
I(2θ = 5°)
P1
I(2θ = 14,5°)
5.000
10.000
2 θ

Fig. 3


DSpr
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
1,8
1,9
2,0
2,1
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7
2,8
2,9
3,0
DSac
1
2
3
4